

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION  
(PCT Rule 61.2)

Date of mailing (day/month/year) 08 March 2001 (08.03.01)	From the INTERNATIONAL BUREAU  To:  Commissioner US Department of Commerce United States Patent and Trademark Office, PCT 2011 South Clark Place Room CP2/5C24 Arlington, VA 22202 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  in its capacity as elected Office
International application No. PCT/EP00/05737	Applicant's or agent's file reference 32514-PCT
International filing date (day/month/year) 21 June 2000 (21.06.00)	Priority date (day/month/year) 21 June 1999 (21.06.99)
<b>Applicant</b>  SOGLOWEK, Wolfgang et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
18 January 2001 (18.01.01)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:  
\_\_\_\_\_

2. The election  was  
 was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer  Claudio Borton  Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
28. Dezember 2000 (28.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 00/78271 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A61K 6/083 (74) Anwälte: ABITZ, Walter usw.; Abitz & Partner, Poschingerstrasse 6, D-81628 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05737 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum: 21. Juni 2000 (21.06.2000) (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 199 28 238.2 21. Juni 1999 (21.06.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ESPE DENTAL AG [DE/DE]; Espe Platz, D-82229 Seefeld (DE).

(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SOGLOWEK, Wolfgang [DE/DE]; Bergstrasse 30, D-86911 Diessen-Obermühlhausen (DE). O'CONNELL, Keith [GB/GB]; 17 Ruskin Walk, Herne Hill, London, Greater London SE24 9NA (GB).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Titel: POLYMERIZABLE DENTAL SUBSTANCE

(54) Bezeichnung: POLYMERISIERBARE DENTALMASSE

(57) Abstract: The invention relates to polymerizable dental substances which contain; (a) 10 to 98.999 wt. % of at least one bi- or higher functional ethylenically unsaturated monomer; (b) 0 to 88.999 wt. % of at least one monofunctional ethylenically unsaturated monomer; (c) 0 to 5 wt. % of an accelerator; (d) 0.001 to 5 wt. % of a redox initiator system that can initiate the radical polymerization; (e) 0 to 88.999 wt. % of fillers, thixotropy auxiliary agents, retarders and other auxiliary aids, and; (f) 1 to 30 wt. % of a common plasticizers. The inventive polymerizable dental substances are characterized in that the redox initiator system (i) comprises a barbituric acid derivative and/or a malonyl sulfamide and (ii) an organic peroxide, selected from the group of the mono- or polyfunctional carboxylic peroxyesters. The dental substances are also characterized in that constituents (a) to (f) are provided in two spatially separated pastes. The dental substances are suited as filling materials, material for building up stumps, fixing cement, temporary crown and bridge material, and as dental material or is suited for producing inlays, onlays, enameling shells, and materials for models.

A1

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft polymerisierbare Dentalmassen, die (a) 10 bis 98,999 Gew. % mindestens eines bi- oder höherfunktionellen ethylenisch ungesättigten Monomers, (b) 0 bis 88,999 Gew. % mindestens eines monofunktionellen ethylenisch ungesättigten Monomers, (c) 0 bis 5 Gew.% eines Beschleunigers, (d) 0,001 bis 5 Gew. % eines Redoxinitiatorsystems, das die radikalische Polymerisation auslösen kann, und (e) 0 bis 88,999 Gew. % Füllstoffe, Thixotropie-Hilfsmittel, Verzögerer und anderer Hilfsstoffe, (f) 1 bis 30 Gew. % eines üblichen Weichmachers enthalten und sich dadurch auszeichnen, daß das Redoxinitiatorsystem (i) ein Barbitursäurederivat und/oder ein Malonylsulfamid und (ii) ein organisches Peroxid, ausgewählt aus der Gruppe der ein- oder mehrfunktionellen Carbonsäure-peroxyester, umfasst und daß die Bestandteile (a) bis (f) in zwei räumlich voneinander getrennten Pasten vorliegen. Die Dentalmassen eignen sich als Füllungsmaterial, Stumpfaufbaumaterial, Befestigungszement, provisorisches Kronen- und Brückenmaterial, zahntechnischer Werkstoff oder zur Herstellung von Inlays, Onlays, Verblendschalen, Modellmaterialien.

WO 00/78271 A1

### Polymerisierbare Dentalmasse

5 Die vorliegende Erfindung betrifft polymerisierbare Dentalmassen, die

- (a) 10 bis 98,999 Gew. % mindestens eines bi- oder höherfunktionellen ethylenisch ungesättigten Monomers,
- (b) 0 bis 88,999 Gew. % mindestens eines monofunktionellen ethylenisch ungesättigten Monomers,

10 (c) 0 bis 5 Gew.% eines Beschleunigers,

- (d) 0,001 bis 5 Gew. % eines Redoxinitiatorsystems, das die radikalische Polymerisation auslösen kann,
- (e) 0 bis 88,999 Gew. % Füllstoffe, Thixotropie-Hilfsmittel, Verzögerer und anderer Hilfsstoffe und

15 (f) 1 bis 30 Gew. % eines üblichen Weichmachers enthalten.

Polymerisierbare Dentalmassen sind insbesondere geeignet als Füllungsmaterialien, Stumpfaufbaumaterialien, Befestigungszemente, provisorische Kronen- und Brückenmaterialien, zahntechnische Werkstoffe, Modellmaterial oder zur Herstellung von Inlays, Onlays, Verblendschalen und provisorischen Kronen und Brücken.

Je nach Anwendungszweck hat man es hierbei mit dünnfließenden bis zähplastischen Massen zu tun, die mit organischen oder anorganischen Füllstoffen versehen sein können, und während der 25 Polymerisation aushärten.

Als Monomere der polymerisierbaren Dentalmassen werden vor allem ethylenisch ungesättigte Verbindungen, wie Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureester, verwendet.

30 Bei den provisorischen Kronen- und Brückenmaterialien handelt es sich üblicherweise um relativ niedrig gefüllte Systeme, die ca. 10 bis 70 Gew. % anorganischen Füllstoff enthalten. Die verwendeten Füllstoffe haben eine mittlere Korngröße von 1 bis 15 µm. Zusätzlich werden aber auch wesentlich feinere Füllstoffe im Bereich von 0,02 bis 0,05 µm mit den oben genannten Füllstoffen eingesetzt, um die Massen ausreichend plastisch und thixotrop zu machen. Besonders

bewährt hat sich auch die Verwendung von organischen Füllstoffen, wie z.B. Polymethylmethacrylat.

Bei der Anwendung dieser Materialien werden die Monomere kurz vor der Verarbeitung mit geeigneten Initiatorsystemen vermischt, wobei eine pastöse Masse entsteht, die durch radikalische Polymerisation aushärtet. Dabei können die Ausgangs-Komponenten, die unter anderem Monomer und Initiatorsystem aufweisen, ebenfalls in Form von räumlich voneinander getrennten Pasten oder auch als Pulver-Flüssigkeits-System vorliegen.

Als Auslöser der radikalischen Polymerisation werden verschiedene Initiatorsysteme eingesetzt. Dabei ist es erforderlich, daß nach Start der Polymerisation die Verarbeitungszeit bis zum Aushärten des Materials lange genug ist, um dem Zahnarzt genügend Zeit für eine Anpassung des Materials und zur Verarbeitung zur Verfügung zu stellen. Gleichzeitig soll aber die Abbindephase vom Beginn der Gelierung bis zu einer weitgehenden Aushärtung des Materials möglichst kurz sein, da während dieser Phase eine Bearbeitung nicht möglich ist und die Wartezeit für den Zahnarzt und den Patienten möglichst kurz sein sollte.

Ein bereits lange bekanntes Initiatorsystem besteht aus einer Amin- und einer Peroxidkomponente, wie z.B. in der Patentschrift DE-C- 975 072 beschrieben. Die Polymerisation wird hierbei durch die Peroxidverbindung gestartet. Als Beschleuniger der Polymerisation wird beispielsweise ein tertiäres Amin eingesetzt. Ein weiteres solches System wird auch von Albert Groß in "Quintessenz der Zahntechnik", 1977, 7, Referat Nr. 293, beschrieben. Dort beschleunigen sekundäre oder tertiäre Amine den Zerfall der Peroxidkomponente, die die Polymerisation des Materials auslöst. Üblicherweise wird die Amin-Komponente dabei in eine Paste, die sogenannte Basispaste, eingearbeitet. Diese Basispaste enthält auch die zur Polymerisation vorgesehenen Monomere. Die Peroxid-Komponente wird in eine weitere Paste, die sogenannte Katalysatorpaste, eingearbeitet. Die räumliche Trennung der beiden Initiatorkomponenten ist erforderlich, um eine vorzeitige Aushärtung der Monomeranteile zu vermeiden. Auch in der deutschen Patentschrift DE-C-955 633 wird ein ähnliches Initiatorsystem für die Polymerisation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen beschrieben, das Schwermetalle sowie eine Amin- und eine Sulfonkomponente enthält. Auch in der europäischen Patentschrift EP-B-0 374 824 wird ein Initiatorsystem mit einer organischen Peroxidverbindung und einem tertiären aromatischen Amin als Aktivator (Beschleuniger) genannt.

Nachteilig an den genannten Materialien ist, daß die für eine günstige Abbindephase geeigneten Amine zu Verfärbungen neigen. Diese gelb-braunen Farbveränderungen sind im dentalen Bereich aber nicht akzeptabel. Außerdem sind tertiäre aromatische Amine aufgrund ihrer Gesundheitsgefährdung nur bedingt einsetzbar. Weiterhin problematisch ist der 5 Temperaturanstieg bei der Polymerisation dieser Systeme aufgrund der exothermen Reaktionsprozesse. Eine zu hohe Wärmeentwicklung kann zu Pulpaschädigungen des Patienten führen.

Eine günstigere Temperaturentwicklung und auch bessere Farbstabilität weisen die 10 Initiatorsysteme auf, die in der deutschen Patentschrift DE-C-14 95 520 beschrieben werden. Die Zusammensetzung aus der DE-C-14 95 520 polymerisiert bei niedriger Temperatur in kurzer Zeit und ohne Anwendung von externer Energie. Die beschriebenen Systeme enthalten Barbitursäurederivate bzw. Malonylsulfamide, organische Peroxide, ionogen gebundenes Halogen und/oder eine Schwermetallverbindung. Auch die europäische Patentschrift EP-B-0 374 824 15 beschreibt ein derartiges Initiatorsystem aus Barbitursäurederivat, Peroxid, Schwermetallverbindung und ionogenem Halogen. Bei diesen Initiatorsystemen können Barbitursäurederivate bzw. Malonylsulfamide und Peroxide nicht gemeinsam gelagert werden. Ferner müssen auch beide genannten Bestandteile des Initiatorsystems von den Monomeren getrennt aufbewahrt werden. Es ist also zur Bereitstellung von polymerisierbaren Dentalmassen, 20 die Monomere, Barbitursäurederivate bzw. Malonylsulfamide, organische Peroxide, ionogen gebundenes Halogen und/oder eine Schwermetallverbindung enthalten, eine Lagerung in drei räumlich voneinander getrennten Pasten notwendig.

Dies führt zu einer relativ aufwendigen Handhabung der Systeme. So sind für eine automatische 25 Anmischung dreikomponentige Systeme nicht geeignet. Daher müssen diese herkömmlichen Dentalmassen aus drei Komponenten von Hand angemischt werden, wobei Luft eingearbeitet wird und die Dosierung der Einzelkomponenten nicht so genau erfolgen kann. Die Einarbeitung von Luft ist vor allem deshalb zu vermeiden, da durch eingearbeitete Luftblasen Fehlstellen in dem ausgehärteten Material entstehen. Dadurch erhöht sich die Bruchempfindlichkeit und es 30 resultiert eine schlechte Oberflächenbeschaffenheit. Unterschiedliche Dosierungen führen zu veränderten Abbindezeiten, verschlechterten mechanischen Eigenschaften und einer ungenauen Farbgebung. Ferner ist die Handanmischung zeitaufwendiger als eine automatische Mischung.

Alternativ besteht die Möglichkeit, wie z.B. in der JP-A-02245080 beschrieben, 35 Barbitursäurederivate und organische Peroxide in Form eines Pulvers zur Verfügung zu stellen.

Derartige Pulver-Flüssigkeits-Systeme werden auch in der DE-A-197 42 980 und der US-A-5,688,883 beschrieben. Die Peroxidkomponente ist in einer Lösung enthalten, während die Pulverkomponente ein Barbitursäurederivat aufweist.

5 In der deutschen Patentschrift DE-C-37 25 502 wird ein Zweikomponentensystem mit den genannten Bestandteilen beschrieben. Hierbei handelt es sich jedoch um ein Pulver-Flüssigkeits-System, bei dem Barbitursäurederivate bzw. Malonylsulfamide und Peroxide als Pulver vorliegen und eine ausreichende Lagerstabilität gegeben ist, weil die beiden Bestandteile in pulverförmigem Zustand nicht nennenswert miteinander reagieren. Nachteilig an einem solchen Pulver-  
10 Flüssigkeits-System ist die umständliche Handhabung. Z.B. sind diese Systeme aufgrund des Pulveranteils nicht für einen Einsatz in handelsüblichen Mischgeräten des Dentalbereichs, die für Paste-Paste-Systeme ausgelegt sind, einsetzbar. Außerdem wird für die Anmischung einer polymerisierbaren Dentalmasse aus Pulver und Flüssigkeit mehr Zeit benötigt als für die Anmischung von Pasten und es besteht die Gefahr, daß Luft eingearbeitet wird mit den oben  
15 beschriebenen Nachteilen.

Zweikomponentige, automatisch anmischbare Paste-Paste-Systeme aus den Bestandteilen, die in den genannten Druckschriften DE-C-37 25 502, DE-C-14 95 520 und EP-B-0 374 824 aufgeführt werden, waren bisher nicht mit ausreichender Lagerstabilität herstellbar.

20 Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine polymerisierbare Dentalmasse zur Verfügung zu stellen, deren Initiatorsystem (i) Barbitursäurederivate und/oder Malonylsulfamide und (ii) organische Peroxide sowie gegebenenfalls ionogene Halogene und Schwermetallverbindungen enthält, deren Bestandteile in zwei Komponenten in Form von  
25 räumlich voneinander getrennten Pasten vorliegen können, und die dabei eine ausreichende Lagerstabilität aufweist. In der Regel sollten solche Massen mindestens ein Jahr lagerfähig sein, um nach dem Vertrieb beim Zahnarzt noch angemessene Restlaufzeiten und Aufbrauchfristen zu haben.

30 Diese Aufgabe wird gelöst durch die Bereitstellung einer Dentalmasse, die  
(a) 10 bis 98,999 Gew. % mindestens eines bi- oder höherfunktionellen ethylenisch ungesättigten Monomeren,  
(b) 0 bis 88,999 Gew. % mindestens eines monofunktionellen ethylenisch ungesättigten Monomeren,  
35 (c) 0 bis 5 Gew. % eines Beschleunigers

(d) 0,001 bis 5 Gew. % eines Redoxinitiatorsystems, das die radikalische Polymerisation auslösen kann,

(e) 0 bis 88,999 Gew. % Füllstoffe, Thixotropie-Hilfsmittel, Verzögerer und anderer Hilfsstoffe und

5 (f) 1 bis 30 Gew. % eines üblichen Weichmachers

enthält und dadurch gekennzeichnet ist, daß das Redoxinitiatorsystem (i) ein Barbitursäurederivat und/oder ein Malonylsulfamid und (ii) ein organisches Peroxid, ausgewählt aus der Gruppe der ein- oder mehrfunktionellen Carbonsäureperoxyester, umfasst und daß die Bestandteile (a) bis (f) in zwei räumlich voneinander getrennten Pasten vorliegen.

10

Überraschenderweise wurde nämlich festgestellt, daß aufgrund des speziellen Einsatzes eines organischen Peroxids aus der Gruppe der ein- oder mehrfunktionellen Carbonsäureperoxyester, die Bestandteile der polymerisierbaren Dentalmasse (a) bis (f) in zwei räumlich voneinander getrennten Pasten vorliegen können. Bei den aus dem Stand der Technik bekannten 15 Zubereitungen war eine solche Darreichung nicht möglich, da, wie bereits oben beschrieben, in derjenigen Komponente, die gleichzeitig (i) ein Barbitursäurederivat und/oder ein Malonylsulfamid und (ii) ein übliches organisches Peroxid aufwies, innerhalb kurzer Lagerzeit diese beiden Bestandteile miteinander reagierten und dadurch eine Abbindung nach Zumischen der monomerhaltigen Komponente nicht mehr innerhalb einer angemessenen Zeitspanne erfolgte.

20

Bei Verwendung der erfundungsgemäßen organischen Peroxide ist wider Erwarten eine ausreichende Lagerstabilität derjenigen Komponente, die gleichzeitig (i) ein Barbitursäurederivat und/oder ein Malonylsulfamid und (ii) ein organisches Peroxid aufweist, gefunden worden, so daß eine Bereitstellung in Form von zwei räumlich voneinander getrennten Pasten möglich wird.

25

Die beiden räumlich voneinander getrennten Pasten können als Basis- und Katalysatorpaste bereitgestellt werden, wobei die Basispaste die Bestandteile (a), (b) und (c) und die Katalysatorpaste die Bestandteile (d) und (f) aufweist. Ferner kann die Basispaste zusätzlich den Bestandteil (e) und/oder (f), die Katalysatorpaste zusätzlich den Bestandteil (e) enthalten.

30

Unter dem Begriff "monofunktionelle" bzw. "bi- oder höherfunktionelle ethylenisch ungesättigte Monomere" im Sinne der vorliegenden Erfahrung sind auch solche polymerisierbaren Verbindungen zu verstehen, die ein oligomeres bzw. polymeres Grundgerüst besitzen und mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe tragen. Diese ethylenisch ungesättigte Gruppe 35 kann beispielsweise als Acrylat- und/oder Methacrylatgruppe vorliegen, die an das Grundgerüst

kovalent gebunden ist. Das polymere Grundgerüst kann z.B. ein Polyethylenoxid, ein Polyester, ein Polyurethan, ein Polycarbonat, ein Polyalkohol, ein Polystyrol oder eine polymerisierte ethylenisch ungesättigte Verbindung sein.

5 Besonders bevorzugt als monofunktionelle bzw. bi- oder höherfunktionelle ethylenisch ungesättigte Monomere gemäß Bestandteil (a) oder (b) sind Methacrylat- und Acrylatmonomere, wie z.B. Methyl(meth)acrylat, n- oder i-Propyl(meth)acrylat, n-, i- oder tert.-Butyl(meth)acrylat und 2-Hydroxyl(meth)acrylat, 2-(Meth)acryloxy-tetrahydrofuran, 2-((Alkylamino)-carbonyl)-oxyethyl-(meth)acrylate; Di(meth)acrylate des Propandiols, Butandiols, Hexandiols, Octandiols, 10 Nonandiols, Decandiols und Eicosandiols; Di(meth)acrylate des Ethylenglycols, der Polyethylen-glycole, der Polypropylenglycole; Di(meth)acrylate des ethoxylierten Bisphenol A, z.B. 2,2'-Bis(4-(meth)acryloxy-tetraethoxyphenyl)propane; Urethan(meth)acrylate; (Meth)acryl-amide.

15 Ferner können als Monomere der Bestandteile (a) und (b) Ester der  $\alpha$ -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, Zimtsäure, Sorbinsäure; Vinylether, wie z.B. Butylvinylether; Mono-N-Vinyl-Verbindungen, wie N-Vinylpyrrolidon, verwendet werden.

Weiterhin verwendbar sind die in der europäischen Offenlegungsschrift EP-A-0 235 826 genannten Methacrylsäureester, wie z.B. Triglykolsäure-bis[3[4]-methacryloxymethyl-8(9)-20 tricyclo-[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-decylmethylester.

Insbesondere geeignet sind 2,2-Bis-4(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)phenylpropan (bis-GMA), 2,2-Bis-4(3-methacryloxy-propoxy)phenylpropan, Triethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA), 7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diazahexadecan-1,16-dioxy-25 dimethacrylat (UDMA) und Di(meth)acrylate des Bishydroxymethyltricyclo(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)-decans.

Diese ethylenisch ungesättigten Monomere können in den offebarten Dentalmassen entweder alleine oder in Kombination mit weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren eingesetzt werden.

30 Erfnungsgemäß werden die bi- oder höherfunktionellen ethylenisch ungesättigten Monomere in einer Konzentration von 10 bis 98,999 Gew. %, vorzugsweise von 30 bis 80 Gew. %, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Bestandteile (a) bis (f), verwendet. Besonders bevorzugt ist ein Einsatz von 45 bis 70 Gew. % des Bestandteils (a) in der polymerisierbaren Dentalmasse.

Der Bestandteil (b) wird in einer Konzentration von 0 bis 88,999 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmasse der Bestandteile (a) bis (f), eingesetzt. Insbesondere eignet sich eine Konzentration an monofunktionellen ethylenisch ungesättigten Monomeren gemäß Bestandteil (b) von 0 bis 58,99 Gew. %, bevorzugt von 0 bis 33,99 Gew. %.

5

Als Beschleuniger gemäß Bestandteil (c) sind Schwermetallverbindungen, insbesondere Metalle der Eisen- oder der Kupfergruppe, bevorzugt Kupfer geeignet. Das Schwermetall wird geeigneterweise in Form löslicher organischer Verbindungen eingesetzt. Außerdem können ionogen gebundene Halogene oder Pseudohalogene, z.B. Cl<sup>-</sup> -enthaltende Verbindungen, bevorzugt in Form von löslichen Salzen, insbesondere organische Ammoniumchloride oder Hydrochloride, als Beschleuniger zugesetzt werden. Diese Verbindungen sind in der polymerisierbaren Dentalmasse in einer Konzentration von 0 bis 5 Gew. %, vorzugsweise von 0 bis 3 Gew. %, besonders bevorzugt von 0,05 bis 2 Gew. %, enthalten. Es kann auch ein Gemisch von mehreren Beschleunigern verwendet werden.

15

Ferner kann die erfindungsgemäße polymerisierbare Dentalmasse als Bestandteil (e) 0 bis 88,999 Gew. %, insbesondere 10 bis 68,99 Gew. % und besonders bevorzugt 20 bis 53,9 Gew. % übliche Füllstoffe für Dentalwerkstoffe, wie beispielsweise Glas- und Quarzpulver, Kieselgele, pyrogene hochdisperse Kieselsäuren oder schwer lösliche Fluoride sowie Mischungen dieser Komponenten enthalten. Diese Füllstoffe können durch geeignete Zusätze, wie beispielsweise barium- oder strontiumhaltige Gläser, röntgenopak sein. Als Thixotropie-Hilfsmittel sind z.B. pyrogene hochdisperse Kieselsäuren geeignet. Weitere Hilfsstoffe sind beispielsweise Farbstoffe, Pigmente, Fließverbesserer, polymere Verdickungsmittel oder Stabilisatoren. Zur Erhöhung der Flexibilität der Dentalmasse können auch lösliche organische Polymerivate, wie z.B. Polyvinylacetat sowie dessen Copolymera, zugesetzt werden.

Auch Christobalit, Calciumsilikat, Zirkoniumsilikat, Montmorillonite, wie Bentonite, Zeolite, einschließlich der Molekularsiebe, wie Natriumaluminumsilikat, Metalloxidpulver, wie Aluminium- oder Zinkoxide bzw. deren Mischoxide, Bariumsulfat, Yttriumfluorid, Calciumcarbonat, Gips und Kunststoffpulver sind als Füllstoffe für die erfindungsgemäße Dentalmasse geeignet.

Die genannten Füllstoffe können auch durch z.B. eine Behandlung mit Organosilanen bzw. -siloxanen oder durch die Veretherung von Hydroxylgruppen zu Alkoxygruppen hydrophobiert sein.

Als Verzögerer sind die in der europäischen Patentschrift EP-B-0 374 824 beschriebenen Verbindungen geeignet.

- 5 Das erfindungsgemäß einzusetzende Redoxinitiatorsystem besteht aus (i) einem Barbitursäurederivat und/oder einem Malonylsulfamid und (ii) einem organischen Peroxid, ausgewählt aus der Gruppe der ein- oder mehrfunktionellen Carbonsäureperoxyester. Als Barbitursäurederivate können beispielsweise eingesetzt werden: 1,3,5- Trimethylbarbitursäure, 1,3,5-Triethylbarbitursäure, 1,3-Dimethyl-5-ethylbarbitursäure, 1,5-Dimethylbarbitursäure, 1-  
10 Methyl-5-ethylbarbitursäure, 1-Methyl-5-propylbarbitursäure, 5-Ethylbarbitursäure, 5-Propylbarbitursäure, 5-Butylbarbitursäure, 1-Benzyl-5-phenylbarbitursäure, 1-Cyclohexyl-5-ethylbarbitursäure und die in der deutschen Offenlegungsschrift DE-A-42 19 700 genannten  
Thiobarbitursäuren.
- 15 Gut geeignet sind auch die in der deutschen Patentschrift DE-C-14 95 520 beschriebenen Barbitursäuren und Barbitursäurederivate, sowie die in der europäischen Patentschrift EP-B-0 059 451 genannten Malonylsulfamide. Bevorzugte Malonylsulfamide sind 2,6-Dimethyl-4-isobutylmalonylsulfamid, 2,6-Diisobutyl-4-propylmalonylsulfamid, 2,6-Dibutyl-4-propylmalonylsulfamid, 2,6-Dimethyl-4-ethylmalonylsulfamid oder 2,6-Dioctyl-4-  
20 isobutylmalonylsulfamid.

Als organische Peroxide weist das erfindungsgemäße Redoxinitiatorsystem ein- oder mehrfunktionelle Carbonsäureperoxyester auf. Unter den mehrfunktionellen Carbonsäureperoxyestern im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind auch  
25 Kohlensäureperoxyester zu verstehen.

Geeignet sind beispielsweise Kohlensäure-diisopropyl-peroxydiester, Neodecansäure-tertiärbutyl-peroxyester, Neodecansäure-tertiäramyl-peroxyester, Maleinsäure-tertiärbutyl-monoperoxyester, Benzoësäure-tertiärbutyl-peroxyester, 2-Ethylhexansäure-tertiärbutyl-peroxyester, 2-Ethylhexansäure-tertiäramyl-peroxyester, Kohlensäure-monoisopropylester-monotertiärbutyl-peroxyester, Kohlensäure-dicyclohexyl-peroxyester, Kohlensäure-dimyristyl-peroxyester, Kohlensäure-dicetyl-peroxyester, Kohlensäure-di(2-ethylhexyl)-peroxyester, Kohlensäure-tertiärbutyl-peroxy-(2-ethylhexyl)ester oder 3,5,5-Trimethylhexansäure-tertiärbutyl-peroxyester, Benzoësäure-tertiäramyl-peroxyester, Essigsäure-tertiärbutyl-peroxyester, Kohlensäure-di(4-tertiärbutyl-

cyclohexyl)-peroxyester, Neodecansäure-cumol-peroxyester, Pivalinsäure-tertiäramyl-peroxyester und Pivalinsäure-tertiärbutyl-peroxyester.

5 Insbesondere können Kohlensäure-tertiärbutyl-peroxy-(2-ethylhexyl)ester oder 3,5,5-Trimethyl-hexansäure-tertiärbutyl-peroxyester als erfindungsgemäße organische Peroxide verwendet werden.

10 Die erfindungsgemäßen Dentalmassen weisen das Redoxinitiatorsystem in einer Konzentration von 0,001 bis 5 Gew. %, vorzugsweise in einer Konzentration von 0,01 bis 3 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmasse der Bestandteile (a) bis (f), auf. Besonders bevorzugt ist eine Konzentration 10 an Initiatorsystem von 0,05 bis 2 Gew. %.

15 Als Bestandteil (f) enthält die erfindungsgemäße polymerisierbare Dentalmasse 1 bis 30 Gew. %, vorzugsweise 1 bis 20 Gew. %, insbesondere 1 bis 15 Gew. %, eines üblichen Weichmachers bzw. eines Gemischs von üblichen Weichmachern. Dies sind beispielweise Polyethylenglycolderivate, Polypropylenglycole, niedermolekulare Polyester, Dibutyl-, Dioctyl-, Dinonyl-, Diphenylphthalat, Di(iso-nonyladipat), Tricresylphosphat und Siliconöle.

20 Für die nachfolgenden Beispiele wurden die erfindungsgemäßen Dentalmassen als zweikomponentige pastenförmige Systeme in Form einer Basis- und einer Katalysatorpaste hergestellt. Die Basispaste enthielt die Bestandteile (a), (b), (c) und (e) in den aus der Tabelle 1 ersichtlichen Mengen in Gew.%. Bestandteil (f) kann wahlweise ebenfalls zugesetzt werden. Die 25 Katalysatorpaste enthielt die Bestandteile (d), (e) und (f), wobei (e) nicht obligatorisch enthalten sein muß. Zur Herstellung der beiden Pasten wurden die jeweiligen Bestandteile der Basis- und der Katalysatorpaste mit einem Dreiarmpneter unter Vakuum zu homogenen Pasten verknüpft.

30 Die Katalysatorpasten 1, 2 und 3 enthielten übliche, aus dem Stand der Technik bekannte Peroxide. Diese Pasten dienten zur Herstellung von Vergleichsversuchen. Die Katalysatorpasten 4 und 5 wiesen die erfindungsgemäßen Peroxide auf.

Für die nachfolgenden Untersuchungen wurde ein Mischungsverhältnis von Basis- zu Katalysatorpaste von 10:1 gewählt. Selbstverständlich sind die erfindungsgemäßen zweikomponentigen Systeme auch mit anderen Mischungsverhältnissen herstellbar.

Tabelle 1

<b>BASISPASTE</b>	Glaspulver	34 Gew.%
	mikrofeine Kieselsäure	8 Gew.%
	Bis-(1-phenylpentan-1,3-dionato)-kupfer(II)	0,0013 Gew.%
	(β-Phenylethyl)-dibutyl-ammonium-chlorid	0,36 Gew.%
	2,2-Bis-{4-[oligo(ethoxy)]phenyl}-propan-dimethacrylat	auf 100 Gew.% aufgefüllt
<b>KATALYSATOR-PASTE 1</b>	Glaspulver	34 Gew.%
	mikrofeine Kieselsäure	8 Gew.%
	1-Benzyl-5-phenylbarbitursäure	0,6 Gew.%
	2,2-Bis-4-(2-hydroxyethoxyphenyl)-propan-bis-acetat	auf 100 Gew.% aufgefüllt
	Dibenzoyleperoxid	3,9 Gew.%
<b>KATALYSATOR-PASTE 2</b>	Glaspulver	34 Gew.%
	mikrofeine Kieselsäure	8 Gew.%
	1-Benzyl-5-phenylbarbitursäure	0,6 Gew.%
	2,2-Bis-4-(2-hydroxyethoxyphenyl)-propan-bis-acetat	auf 100 Gew.% aufgefüllt
	Dilauroyleperoxid	8,0 Gew.%
<b>KATALYSATOR-PASTE 3</b>	Glaspulver	34 Gew.%
	mikrofeine Kieselsäure	8 Gew.%
	1-Benzyl-5-phenylbarbitursäure	0,3 Gew.%
	2,2-Bis-4-(2-hydroxyethoxyphenyl)-propan-bis-acetat	auf 100 Gew.% aufgefüllt
	Cumol-hydroperoxid	0,48 Gew.%
<b>KATALYSATOR-PASTE 4</b>	Glaspulver	34 Gew.%
	mikrofeine Kieselsäure	8 Gew.%
	1-Benzyl-5-phenylbarbitursäure	0,6 Gew.%
	2,2-Bis-4-(2-hydroxyethoxyphenyl)-propan-bis-acetat	auf 100 Gew.% aufgefüllt
	Kohlensäure-tertiärbutylperoxy-(2-ethylhexyl)ester	0,6 Gew.%
<b>KATALYSATOR-PASTE 5</b>	Glaspulver	34 Gew.%
	mikrofeine Kieselsäure	8 Gew.%
	1-Benzyl-5-phenylbarbitursäure	0,6 Gew.%
	2,2-Bis-4-(2-hydroxyethoxyphenyl)-propan-bis-acetat	auf 100 Gew.% aufgefüllt
	3,5,5-Trimethylhexansäure-tertiärbutylperoxyester	0,6 Gew.%

Die verschiedenen Katalysatorpasten der erfindungsgemäßen Dentalmassen wurden über längere Zeiträume gelagert und zu verschiedenen Lagerzeiten die Abbindezeiten der aus den beiden Komponenten angemischten Dentalmassen bestimmt.

5

Die Abbindezeiten wurden nach maximal 3 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur bestimmt. Dieser Wert ist in der Tabelle 2 als Startwert ausgewiesen. Anschließend wurde die Katalysatorpaste in einem Wärmeschrank bei 50°C gelagert und die Abbindezeit nach den angegebenen Zeitabständen kontrolliert (siehe Tabelle 2). Die Basispaste wurde bei 10 Raumtemperatur gelagert. Die Wärmelagerung bei 50 °C ist ein allgemein anerkannter Test unter Streßbedingungen, der aufgrund der Ergebnisse, die bei erhöhten Temperaturen erhalten werden, Rückschlüsse auf die Stabilität bei einer Lagerung unter normalen Temperaturen erlaubt. Dabei sind diese Temperaturen aber durchaus auch realistisch, da die beschriebenen Dentalmassen z.B. während des Transports derartigen Temperaturen ausgesetzt sein können.

15

Die Abbindezeiten wurden folgendermaßen bestimmt:

Die Basispaste (1,00 g) und die entsprechende Katalysatorpasten 1-5 (0,10 g) wurden auf einem Mischblock eingewogen und homogen vermischt. Die Abbindezeit der gemischten Paste wurde mittels eines Curometers (Fa. Wallace-Shawbury, England) bestimmt.

20

Die Ergebnisse der gemessenen Abbindezeiten zeigt die Tabelle 2, wobei der Ausdruck >20min bedeutet, daß innerhalb von 20 min keine vollständige Abbindung beobachtet wurde und deshalb der jeweilige Versuch abgebrochen wurde.

25

30

35

Tabelle 2

	Start	1 Tag (50°C)	3 Tage (50°C)	1 Woche (50°C)	2 Wochen (50°C)	3 Wochen (50°C)
<b>KATALYSATOR- PASTE 1</b>						
Abbindezeit [min'sec]	2'55	> 20'00	> 20'00	> 20'00	> 20'00	> 20'00
<b>KATALYSATOR- PASTE 2</b>						
Abbindezeit [min'sec]	2'35		> 20'00	> 20'00	> 20'00	> 20'00
<b>KATALYSATOR- PASTE 3</b>						
Abbindezeit [min'sec]	3'45		> 20'00	> 20'00	> 20'00	> 20'00
<b>KATALYSATOR- PASTE 4</b>						
Abbindezeit [min'sec]	2'00	2'00	2'05	2'25	2'25	2'35
<b>KATALYSATOR- PASTE 5</b>						
Abbindezeit [min'sec]	2'05	2'00	1'55	1'55	2'00	2'10

Patentansprüche

## 1. Polymerisierbare Dentalmasse, enthaltend

5       (a) 10 bis 98,999 Gew. % mindestens eines bi- oder höherfunktionellen ethylenisch ungesättigten Monomers,

     (b) 0 bis 88,999 Gew. % mindestens eines monofunktionellen ethylenisch ungesättigten Monomers,

10      (c) 0 bis 5 Gew.% eines Beschleunigers,

     (d) 0,001 bis 5 Gew. % eines Redoxinitiatorsystems, das die radikalische Polymerisation auslösen kann, und

     (e) 0 bis 88,999 Gew. % Füllstoffe, Thixotropie-Hilfsmittel, Verzögerer und anderer Hilfsstoffe,

15      (f) 1 bis 30 Gew. % eines üblichen Weichmachers

dadurch gekennzeichnet, daß das Redoxinitiatorsystem (i) ein Barbitursäurederivat und/oder ein Malonylsulfamid und (ii) ein organisches Peroxid, ausgewählt aus der Gruppe der ein- oder mehrfunktionellen Carbonsäureperoxyester, umfasst und daß die Bestandteile (a) bis (f) in zwei räumlich voneinander getrennten Pasten vorliegen.

## 20     2. Polymerisierbare Dentalmasse nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, daß eine der beiden räumlich voneinander getrennten Pasten (i) ein Barbitursäurederivat und/oder ein Malonylsulfamid und (ii) ein organisches Peroxid, ausgewählt aus der Gruppe der ein- oder mehrfunktionellen Carbonsäureperoxyester, aufweist.

## 25     3. Polymerisierbare Dentalmasse nach einem der Ansprüche 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet, daß das organische Peroxid ein Carbonsäuretertiärbutyl-peroxyester ist.

## 30     4. Polymerisierbare Dentalmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet, daß das organische Peroxid ein Kohlensäure-tertiärbutyl-peroxy-(2-ethylhexyl)ester oder ein 3,5,5-Trimethylhexansäure-tertiärbutyl-peroxyester ist.

## 35     5. Polymerisierbare Dentalmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (a) in einer Konzentration von 30 bis 80 Gew. %, bevorzugt in einer Konzentration von 45 bis 70 Gew. %, enthalten ist.

6. Polymerisierbare Dentalmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (b) in einer Konzentration von 0 bis 58,99 Gew.  
%, insbesondere in einer Konzentration von 0 bis 33,9 Gew. %, enthalten ist.
- 5  
7. Polymerisierbare Dentalmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (c) in einer Konzentration von 0 bis 3 Gew. %,  
insbesondere in einer Konzentration von 0,05 bis 2 Gew. %, enthalten ist.
- 10 8. Polymerisierbare Dentalmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (d) in einer Konzentration von 0,01 bis 3 Gew.  
%, bevorzugt in einer Konzentration von 0,05 bis 2 Gew. %, enthalten ist.
- 15 9. Polymerisierbare Dentalmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (e) in einer Konzentration von 10 bis 68,99 Gew.  
%, bevorzugt in einer Konzentration von 20 bis 53,9 Gew. %, enthalten ist.
- 20 10. Polymerisierbare Dentalmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (f) in einer Konzentration von 1 bis 20 Gew. %,  
bevorzugt in einer Konzentration von 1 bis 15 Gew. %, enthalten ist.
- 25 11. Verwendung der polymerisierbaren Dentalmasse nach den Ansprüchen 1 bis 10 als  
Füllungsmaterial, Stumpfaufbaumaterial, Befestigungszement, provisorisches Kronen- und  
Brückenmaterial, zahntechnischer Werkstoff oder zur Herstellung von Inlays, Onlays,  
Verblendschalen, Modellmaterialien.

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05737

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 A61K6/083

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)  
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 732 098 A (DENTSPLY DETREY GMBH) 18. September 1996 (1996-09-18) Seite 3, Zeile 7 – Zeile 28 Seite 3, Zeile 32 – Zeile 57 Seite 4, Zeile 3 – Zeile 14 Ansprüche; Tabellen 1,2 ---	1-11
Y	EP 0 374 824 A (ESPE STIFTUNG) 27. Juni 1990 (1990-06-27) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 1 – Zeile 19 Seite 4, Zeile 4 – Zeile 15 Seite 4, Zeile 37 – Zeile 54 Seite 4, Zeile 55 – Seite 5, Zeile 10 Seite 5, Zeile 11 – Zeile 14 ---	1-11 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besonders Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
25. September 2000	05/10/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenttaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Cousins-Van Steen, G

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT 00/05737

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 059 451 A (ESPE PHARM PRAEP) 8. September 1982 (1982-09-08) Seite 2, Zeile 1 -Seite 4, Zeile 3 ----	1,11
A	WO 96 19179 A (DENTSPLY INT INC) 27. Juni 1996 (1996-06-27) Seite 14, letzter Absatz -Seite 15, Absatz 1 ----	1-11
A	EP 0 508 095 A (BAYER AG) 14. Oktober 1992 (1992-10-14) Seite 4, Zeile 32 - Zeile 40 Seite 22, Zeile 23 - Zeile 24 ----	1-11

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/00/05737

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0732098	A	18-09-1996		US 5688883 A CA 2169596 A		18-11-1997 15-09-1996
EP 0374824	A	27-06-1990		AT 94750 T AU 631586 B AU 4691889 A CA 2005912 A DE 58905688 D ES 2059694 T JP 2221211 A JP 2813825 B US 5968998 A US 5583164 A		15-10-1993 03-12-1992 28-06-1990 19-06-1990 28-10-1993 16-11-1994 04-09-1990 22-10-1998 19-10-1999 10-12-1996
EP 0059451	A	08-09-1982		DE 3107577 A AT 14578 T AU 547674 B AU 7982982 A CA 1212671 A DE 3264985 D JP 1693007 C JP 3054101 B JP 57158771 A JP 1946588 C JP 4218503 A JP 6074286 B US 4443587 A US 4544742 A		16-09-1982 15-08-1985 31-10-1985 02-09-1982 14-10-1986 05-09-1985 17-09-1992 19-08-1991 30-09-1982 10-07-1995 10-08-1992 21-09-1994 17-04-1984 01-10-1985
WO 9619179	A	27-06-1996		AU 695605 B AU 4425696 A BR 9510062 A CA 2202755 A EP 0799016 A JP 10511354 T ZA 9510792 A		20-08-1998 10-07-1996 02-06-1998 27-06-1996 08-10-1997 04-11-1998 20-06-1996
EP 0508095	A	14-10-1992		DE 4108634 A AT 154507 T DE 59208622 D DK 508095 T ES 2104752 T GR 3024266 T JP 5097624 A		17-09-1992 15-07-1997 24-07-1997 19-01-1998 16-10-1997 31-10-1997 20-04-1993

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM  
GEBIET DES PATENTWESENS**

**PCT**

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT**

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts  32514-PCT - INI/PCT	<b>WEITERES VORGEHEN</b>	siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)
Internationales Aktenzeichen  PCT/EP00/05737	Internationales Anmelddatum (Tag/Monat/Jahr)  21/06/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag)  21/06/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK A61K6/083		
Anmelder  ESPE DENTAL AG		
<p>1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).</p> <p>Diese Anlagen umfassen insgesamt 1 Blätter.</p>		
<p>3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>I    <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts</li> <li>II   <input type="checkbox"/> Priorität</li> <li>III   <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit</li> <li>IV   <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung</li> <li>V    <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung</li> <li>VI   <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen</li> <li>VII   <input checked="" type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung</li> <li>VIII   <input type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung</li> </ul>		

Datum der Einreichung des Antrags  18/01/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  21.09.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Merkl, B  Tel. Nr. +49 89 2399 2138



# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/05737

## I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17): Beschreibung, Seiten:*)

1-12                    ursprüngliche Fassung

### Patentansprüche, Nr.:

2-10                    ursprüngliche Fassung

1,11                    eingegangen am                    07/09/2001 mit Schreiben vom            07/09/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- Beschreibung,                    Seiten:
- Ansprüche,                    Nr.:

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/05737

Zeichnungen, Blatt:

5.  Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche 1-11
	Nein: Ansprüche
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche 1-11
	Nein: Ansprüche
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche 1-11
	Nein: Ansprüche

### 2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

## VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:  
siehe Beiblatt

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER  
PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/05737

**Item V:**

Die folgenden Dokumente wurden im Rahmen dieses Verfahrens berücksichtigt:

- D1: EP-A-0 732 098 (DENTSPLY DETREY GMBH) 18. September 1996 (1996-09-18)
- D2: EP-A-0 374 824 (ESPE STIFTUNG) 27. Juni 1990 (1990-06-27) in der Anmeldung erwähnt
- D3: EP-A-0 059 451 (ESPE PHARM PRAEP) 8. September 1982 (1982-09-08)
- D4: WO 96 19179 A (DENTSPLY INT INC) 27. Juni 1996 (1996-06-27)
- D5: EP-A-0 508 095 (BAYER AG) 14. Oktober 1992 (1992-10-14)

Eine Zusammensetzung, wie im geänderten Anspruch 1 definiert, ist in den oben genannten Dokumenten nicht offenbart. Insbesondere zwei Pasten, worin die Bestandteile (a), (b) und (c) in der einen, der Bestandteil (d) in der anderen Paste und die Bestandteile (e) und (f) wahlweise in der einen oder der anderen Paste vorliegen ist nicht offenbart.

Aufgabe der vorliegenden Anmeldung war es, eine polymerisierbare Dentalmasse zur Verfügung zu stellen, welche lagerstabil ist und sich leicht verarbeiten lässt. Die D1 benötigt zur Herstellung derartiger lagerstabiler Dentalmassen 3 voneinander getrennte Komponenten, während die D2 eine Komponente in Form eines Pulvers einsetzen muß. Daher hatte der Fachmann keinen Hinweis, mit der beanspruchten Zusammensetzung die gestellte Aufgabe zu lösen.

**Item VII:**

Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 a) ii) PCT wird in der Beschreibung weder der in dem Dokument D1 offenbarte einschlägige Stand der Technik noch dieses Dokument angegeben.

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

**PCT**

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Annehmers oder Anwalts <b>32514-PCT</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b>	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 00/05737</b>	Internationales Anmelde datum (Tag/Monat/Jahr) <b>21/06/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>21/06/1999</b>
Annehmer <b>ESPE DENTAL AG</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Annehmer gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

**1. Grundlage des Berichts**

a. Hinsichtlich der Sprache ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2.  Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3.  Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

**4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung**

wird der vom Annehmer eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

**5. Hinsichtlich der Zusammenfassung**

wird der vom Annehmer eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Recherchenbericht eine Stellungnahme vorlegen.

**6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_**

wie vom Annehmer vorgeschlagen

weil der Annehmer selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

keine der Abb.